

ターピリジン部位を有する蛍光プローブ分子の波長制御と単分子膜による金属イオンセンシング

(関西大院理工¹・大阪技術研²・阪教大³・岡山大院自然⁴) ○山本悠太¹・大石康喜¹・柏木行康²・久保埜公二³・光藤耕一⁴・矢野将文¹

Wavelength control of fluorescent probe molecules with a terpyridine moiety and metal ion sensing by monolayers (¹Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, ²Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, ³Osaka Kyoiku University, ⁴Graduate School of natural Science and Engineering, Okayama University) ○ Yuta Yamamoto,¹ Koki Oishi,¹ Yukiyasu Kashiwagi,² Koji Kubono,³ Koichi Mitsudo,⁴ Masafumi Yano¹

In our research group, convenience fluorescent sensing of metal ions by the monolayers with fluorescent probes **1** was investigated. The aim of this study is to control the wavelength of **1** used as a fluorescent probe. Therefore, **2** and **3** introduced with methoxy and cyano groups as substituent effect into the triphenylamine moiety were synthesized. (Fig. 1). The fluorescence of **2** and **3** in acetone were red-shifted and blue-shifted compared with **1**. Furthermore, in complexation of ZnBr₂, the fluorescence of **2**·ZnBr₂ was quenched and that of **3**·ZnBr₂ observed at blue-shifted maximum wavelength. The monolayers of **2** or **3** were successfully formed and transferred to a glass substrate using the LB method. Fluorescence sensing in the monolayers of **2** and **3** was also examined by placing water droplets containing metal ions on them, and responses were obtained for Sn⁴⁺ and In³⁺ in **2** and **3**, respectively.

Keywords : Triphenylamine; Terpyridine; Fluorescence probe; Metal ion sensing; Substituent effect

我々はこれまでに、2,2':6',2"-terpyridine を有する triphenylamine (TPA) に 1-hexyne を導入した誘導体 **1** の単分子膜を用いて、固液界面での金属イオンの蛍光検出が可能であることを明らかにした。本研究では、蛍光プローブ分子の波長制御を目的とし、メトキシ基およびシアノ基の置換基を導入した化合物 **2**, **3** の合成と光物性について検討した (Fig. 1)。合成は Buchwald-Hartwig Cross Coupling によりメトキシ基またはシアノ基を導入した TPA を得たのち、選択的なモノブロモ化、モノホルミル化を行い、Sonogashira Cross Coupling により 1-hexyne を導入後、ホルミル基を起点とするピリジン合成により **2** および **3** を得た。アセトン中での蛍光スペクトル測定の結果、**1** の 487 nm と比較し、**2** は 39 nm の長波長化、**3** は 27 nm の短波長化が確認された。ZnBr₂ との錯形成を検討したところ、**2** は ZnBr₂ との錯形成により消光され、**3** は長波長化を伴う発光が見られた。単分子膜は LB 法によって作製し、ガラス基板上に転写した。単分子膜における蛍光波長変化は溶液中と同様の傾向を示した。また、金属イオンを含む水滴を乗せることで **2** および **3** の単分子膜での蛍光センシングを検討したところ、**2** では Sn⁴⁺、**3** では In³⁺ に対してそれぞれ応答が得られた。

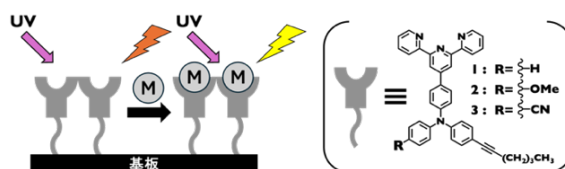


Figure 1. **1**, **2**, **3** の構造と蛍光センシングの概略図